

Procedimiento de acilación de Friedel-Crafts

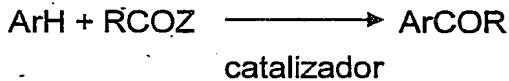
Esta invención se relaciona con el campo de los líquidos iónicos, y con su aplicación en las reacciones químicas como disolventes para propósitos sintéticos y/o catalíticos.

5

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Las acilaciones de Friedel-Crafts son una clase de reacciones bien conocida 10 con una gran importancia industrial para la preparación de arilcetonas por acilación de areños (cfr. p. ej. el libro de texto M.B. Smith and J. March, "March's Advanced Organic Chemistry" 2001, 5th edition, Ed. John Wiley & Sons, pp. 712-716, y los reviews que en él se citan). Los reactivos utilizados no son sólo haluros de ácido, sino también ácidos carboxílicos, ésteres, 15 anhídridos y cetonas (cfr. p. ej. R.C. Larock, "Comprehensive Organic Transformations" 1989, VCH: NY, p. 315; y B.C. Ranu et al., J.Org. Chem. 1996, vol. 61, p. 9546). Un esquema de la reacción general podría ser:

20



donde ArH representa un sustrato aromático de Friedel-Crafts y RCOZ representa un agente acilante de Friedel-Crafts que se selecciona entre los mencionados anteriormente.

25

Generalmente las acilaciones de Friedel-Crafts se llevan a cabo utilizando un ácido de Lewis como catalizador, comúnmente AlCl₃. Sin embargo, existen diversos inconvenientes asociados con este tipo de reacciones. Las acilaciones de Friedel-Crafts no son verdaderamente reacciones catalíticas, 30 ya que en realidad consumen un equivalente molar de AlCl₃ por mol de reactivo. El resultado neto es el uso masivo de AlCl₃ y los problemas asociados con la eliminación de sales y óxidos como subproductos. De hecho, el aislamiento del producto normalmente se lleva a cabo derrinviendo la mezcla de reacción por vertido sobre agua. El proceso de hidrólisis genera 35 una gran cantidad de soluciones acuosas y suspensiones conteniendo sales de aluminio, que requiere etapas de tratamiento adicionales para la

eliminación final de dichas soluciones y significativamente el coste del proceso.

Otro inconveniente derivado de la aplicación industrial de las reacciones de Friedel-Crafts tiene que ver con el disolvente utilizado. Los disolventes comunes para la reacción incluyen disolventes clorados como el cloruro de metileno o el 1,2-dicloroetano, y disolventes del tipo hidrocarburos volátiles.

En la sociedad actual la introducción de tecnologías más limpias en la industria (la llamada "Química verde") se ha convertido en una importante preocupación. Así, la búsqueda de alternativas a los disolventes que perjudican el medio ambiente se ha convertido en un tema de la más alta prioridad. En los últimos años, los líquidos iónicos han recibido un aumento del interés como disolventes verdes, principalmente como sustitutos de los medios convencionales en los procesos químicos.

Los líquidos iónicos son sales orgánicas con puntos de fusión por debajo de 300 °C, y frecuentemente por debajo de la temperatura ambiente. Los cationes más comunes en los líquidos iónicos son derivados de imidazolio y de piridinio, aunque derivados de fosfonio y de tetralquilamonio frecuentemente también pueden usarse. Algunos aniones apropiados para los líquidos iónicos son Cl^- , Br^- , I^- , PF_6^- , CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , CF_3CO_2^- , SO_4^{2-} , NO_3^- y AlCl_4^- .

Los líquidos iónicos tienen varias propiedades que los hacen adecuados como disolventes potenciales para síntesis. Son líquidos en un amplio intervalo de temperatura. No tienen presión de vapor medible, por lo tanto las reacciones se pueden realizar en reactores cerrados sin liberar ningún vapor a la atmósfera. Muestran muy buenas propiedades de disolución para la mayoría de compuestos orgánicos e inorgánicos. Actúan como ácidos de Brönsted, ácidos de Lewis y/o superácidos. Normalmente tienen una alta estabilidad térmica hasta los 200 °C. No son inflamables, no son caros y son fáciles de preparar.

En la técnica anterior se conoce la utilización de algunos líquidos iónicos en acilaciones de Friedel-Crafts llevadas a cabo con catalizadores convencionales de Friedel-Crafts, y se han publicado algunas solicitudes de

patente sobre el tema. La solicitud de pate
acilación de Friedel-Crafts algo especial, llevada a cabo en presencia de un
sistema de líquido iónico catalítico complejo formado por un ácido de Lewis
(p. ej. FeCl_3) y un compuesto de fórmula QCl, siendo Q un catión orgánico.

5

Algunos materiales alternativos a los ácidos de Lewis se han propuesto como
catalizadores para las acilaciones de Friedel-Crafts convencionales,
incluyendo zeolitas, superácidos, el sistema perchlorato de litio/triflato de
lantano, etc. Pero estos catalizadores generalmente son efectivos solo bajo
10 circunstancias restrictivas (cfr. p. ej. A. Kawada et al., Chem. Commun. 1996,
p. 183; A. Kawada et al., Synlett 1994, p. 545; y R. Sreekumar et al., Synth.
Commun. 1997, vol. 27, p. 777). Las zeolitas también se han propuesto como
catalizadores para acilaciones de Friedel-Crafts en líquidos iónicos (cfr. WO
03/028882). Así, de lo conocido en la técnica se deriva que el proporcionar un
15 sistema de reacción para las acilaciones de Friedel-Crafts que no use
disolventes tóxicos ni catalizadores de Friedel-Crafts convencionales sería de
gran interés en la industria.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCIÓN

20

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un
proceso de preparación de cetonas aromáticas mediante una reacción de
acilación de Friedel-Crafts en un líquido iónico, entre un sustrato aromático
de Friedel-Crafts y un agente acilante de Friedel-Crafts, caracterizado en que
25 el líquido iónico tiene la fórmula (I) y se usa en ausencia de cualquier otro
catalizador y/o disolvente; donde $[\text{Q}]^+$ se selecciona del grupo formado por
cationes imidazolio sustituidos, cationes piridinio sustituidos, cationes amonio,
y cationes fosfonio. Preferiblemente, $[\text{Q}]^+$ es un catión imidazolio sustituido.

30



(I)

35

Por sustrato aromático de Friedel-Crafts y por agente acilante de Friedel-
Crafts se entiende respectivamente cualquier sustrato y cualquier reactivo
que sean capaces de dar una cetona aromática mediante la acil-des-
hidrogenación clásicamente conocida como acilación de Friedel-Crafts, una
reacción de libro de texto que se supone que transcurre vía una sustitución
aromática electrófila y que normalmente necesita un ácido de Lewis como

catalizador (ver las referencias generales citadas anteriormente).

Líquidos iónicos preferidos de fórmula (I) son el trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, el trifluorometanosulfonato de 1,3-dietilimidazolio y el trifluorometanosulfonato de 1,3-dimetilimidazolio. El líquido iónico más preferido es el trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio.

Para llevar a cabo la acilación de Friedel-Crafts, se hace reaccionar un sustrato aromático y un agente acilante en presencia de los líquidos iónicos anteriormente mencionados bajo las condiciones adecuadas para producir una cetona aromática. Aparentemente, el líquido iónico funciona simultáneamente como disolvente y como catalizador.

La reacción es útil con muchos tipos de sustratos. Preferiblemente, el agente acilante de Friedel-Crafts se selecciona entre haluros de ácido carboxílico, anhídridos de ácido carboxílico, ésteres de ácido carboxílico y ácidos carboxílicos. Más preferiblemente, el agente acilante de Friedel-Crafts es un anhídrido de ácido carboxílico.

En una realización preferida de la presente invención el agente acilante de Friedel-Crafts es anhídrido del ácido acético, anhídrido del ácido propiónico, anhídrido del ácido butanoico, anhídrido del ácido isobutanoico, anhídrido del ácido pentanoico, anhídrido del ácido benzoico, anhídrido del ácido chloroacético, cloruro de acetilo, cloruro de propanoilo, cloruro de butanoilo, cloruro de benzoilo o cloruro de cloroacetilo.

El sustrato aromático de Friedel-Crafts se selecciona entre compuestos aromáticos de tipo bencenoide, compuestos aromáticos de tipo bencenoide fusionados, y compuestos heteroaromáticos que resultan de la sustitución de grupos CH por átomos de N en los anteriores; todos estos sustratos estando opcionalmente sustituidos por sustituyentes que son estables bajo las condiciones de la reacción de Friedel-Crafts, o que han sido adecuadamente protegidos para ser estables, según el conocimiento común y general de una persona experta en la materia (cfr. p. ej. T.W. Greene and P.G.M. Wuts, "Protective Groups in Organic Synthesis", 3th edition 1999, Ed. John Wiley & Sons). Los compuestos que contienen grupos que dirigen en orto-para, incluyendo grupos alquilo, hidroxilo, alcoxilo, halógeno y acetamido, se acilan

fácilmente y dan principalmente o exclusivamente los productos en para. Preferiblemente, el sustrato aromático de Friedel-Crafts es benceno, tolueno o anisol. Más preferiblemente, el sustrato aromático es anisol.

5 En una realización particular, el agente acilante de Friedel-Crafts está unido al sustrato aromático de Friedel-Crafts, estando el grupo carbonilo del agente acilante de Friedel-Crafts separado del sustrato aromático de Friedel-Crafts mediante una cadena alifática de 2 a 4 átomos de carbono, con lo que se realiza una ciclación intramolecular, que da un anillo de 5-7 miembros.

10

Las condiciones de reacción adecuadas pueden ser fácilmente determinadas por el experto en la materia. En una realización preferida de la presente invención, la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre temperatura ambiente y 150 °C. En una realización más preferida, la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 70 y 100 °C.

15

Excepto si se indica lo contrario, los términos aquí usados tienen los significados indicados a continuación. El término "agente acilante de Friedel-Crafts" incluye los compuestos de las fórmulas generales R^1COX ,

20

$R^1COOCOR^2$, R^1COOH , y R^1COOR^2 ; donde X es un grupo saliente seleccionado entre Cl y Br; R^1 y R^2 son radicales, iguales o diferentes, seleccionados entre el grupo formado por H, (C_1-C_{40})-alquilo, (C_1-C_{40})-alquenilo, (C_1-C_{40})-alquinilo, o cualquiera de esos grupos sustituidos con (C_1-C_6)-alquilo, (C_1-C_6)-alcoxilo, CN, OH o NO_2 ; R^1 y R^2 pueden también seleccionarse entre β -naftilo, fenilo, $Ph-(CH_2)_n$ con $n=1-3$, heterociclos alifáticos y heterociclos aromáticos, y un radical derivado de éstos a través de una mono- o una di-sustitución en sus anillos, siendo los sustituyentes un radical independientemente seleccionado entre el grupo formado por halógeno, (C_1-C_4)-alquilo, (C_1-C_4)-alcoxilo, CN, OH o NO_2 .

25

El término "compuestos aromáticos de tipo bencenoide" se usa para referirse a un anillo aromático único o un(os) anillo(s) aromático(s) múltiple(s), o uno o más anillos aromáticos unidos a uno o más anillos no aromáticos por un grupo tal como un fragmento metileno o etileno. El grupo de unión común puede ser también un carbonilo como en la benzofenona. Pueden también estar sustituidos por uno o más sustituyentes que son estables bajo las condiciones de la reacción de Friedel-Crafts, o que han sido adecuadamente

protegidos para ser estables.

El término "compuestos aromáticos de tipo bencenoide fusionados" se refiere a un(os) anillo(s) aromático(s) múltiple(s) que están fusionados. También

5. pueden estar sustituidos por uno o más sustituyentes que son estables bajo las condiciones de la reacción de Friedel-Crafts, o que han sido adecuadamente protegidos para ser estables.

El término "compuestos heteroaromáticos" se refiere a anillos aromáticos en

10 los que uno o mas átomos de carbono de el(los) anillo(s) aromático(s) se sustituye por N. Son estructuras que pueden ser un anillo aromático único, un(os) anillo(s) aromático(s) múltiple(s), o uno o más anillos aromáticos unidos a uno o más anillos no aromáticos. En estructuras que tienen anillos múltiples, los anillos pueden estar fusionados, unidos covalentemente, o 15 unidos a un grupo común tal como un fragmento metileno o etileno. El compuesto heteroaromático puede estar sustituido por uno o más sustituyentes que son estables bajo las condiciones de la reacción de Friedel-Crafts, o que han sido adecuadamente protegidos para ser estables. De la manera en que aquí se utiliza, compuestos heteroaromáticos adecuados son 20 por ejemplo la piridina, el indol, la ftalimida, la purina, la pirimidina, etc.

Los sustituyentes que son estables bajo las condiciones de reacción de Friedel-Crafts, o que han sido adecuadamente protegidos para ser estables incluyen por ejemplo los grupos alquilo, hidroxilo, alcoxilo, halógeno y 25 acetamido.

La presente invención permite llevar a cabo acilaciones de Friedel-Crafts con altos rendimientos y alta selectividad en posición para del sustrato aromático de Friedel-Crafts. Es ventajosa con respecto a las reacciones de acilación de

30 Friedel-Crafts, ya que no se usan disolventes clorados ni catalizadores convencionales de Friedel-Crafts. Además, no se requiere un aislamiento del producto de la reacción en medio acuoso. Así, el producto puede ser 35 fácilmente separado del líquido iónico por un proceso físico como por ejemplo mediante extracción con un disolvente inerte. Además, el líquido iónico puede ser usado de nuevo en reacciones posteriores una vez se han separado los productos/reactivos anteriores.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. El resumen de esta solicitud se incorpora aquí como referencia. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y 5 características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

0 EJEMPLOS

Ejemplo 1: Preparación de 1-(4-metoxifenil)-1-propanona

Se añadió anisol (540 μ l, 4.9 mmol) y anhídrido del ácido propiónico (130 μ l, 1.5 mmol) al trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio (1.5715 g, 6 mmol), previamente secado durante 2 h a 80 °C. La mezcla se calentó a 80-85 °C en un recipiente cerrado heméticamente. Después de 2 h, el producto crudo se extrajo con eter dietílico, se filtró a través de una columna de sílica y se concentró a presión reducida para dar 121.2 mg del compuesto del título. 10 Rendimiento: 65.5% (calculado mediante cromatografía de gases (GC) con un estándar interno). Selectividad orto/para: 0/100.

Ejemplo 2: Preparación de 1-(4-metoxifenil)-1-butanona

25 Se mezcló anisol (540 μ l, 4.9 mmol) y anhídrido del ácido butanoico (160 μ l, 0.98 mmol) con trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio (1.5139 g, 5.82 mmol) a 80 °C durante 2 h como en el Ejemplo 1. El aislamiento también fue análogo al descrito en el Ejemplo 1 para dar 114.0 mg del compuesto del título. Rendimiento: 57% (calculado mediante GC con un estándar interno). 30 Selectividad orto/para: 0/100.

Ejemplo 3: Preparación de (4-metoxifenil)fenilmetanona

Se mezcló anisol (540 μ l, 4.9 mmol) y anhídrido del ácido benzoico (0.2304 g, 35 1.02 mmol) con trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio (1.5420 g, 5.92 mmol) a 80 °C durante 2 h, de manera análoga a los ejemplos anteriores. Después del aislamiento se obtuvieron 192.2 mg del compuesto

del título. Rendimiento: 52% (calculado mediante GC con un estándar interno). Selectividad orto/para: 0/100.

Ejemplo 4: Preparación de (4-metoxifenil)fenilmetanona

5

Se mezcló anisol (540 μ l, 4.9 mmol) y anhídrido del ácido benzoico (0.2733 g, 1.21 mmol) con trifluorometanosulfonato de 1,3-dietilimidazolio (1.4634 g, 5.34 mmol) a 80 °C durante 2 h como en los ejemplos anteriores. Despues del aislamiento se obtuvieron 253.4 mg del compuesto del título.

0

Rendimiento: 34% (calculado mediante con un estándar interno). Selectividad orto/para: 0/100.

BEST AVAILABLE COPY

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de cetonas aromáticas mediante la reacción de acilación de Friedel-Crafts en un líquido iónico, entre un sustrato aromático de Friedel-Crafts y un agente acilante de Friedel-Crafts, caracterizado porque el líquido iónico tiene la fórmula (I) y se usa en ausencia de cualquier otro catalizador y/o solvente; donde $[Q]^+$ se selecciona del grupo formado por un catión imidazolio sustituido, un catión piridinio sustituido, un catión amonio, y un catión fosfonio.

10



2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde $[Q]^+$ es un catión imidazolio sustituido.

15

3. Procedimiento según la reivindicación 2, donde el líquido iónico se selecciona del grupo formado por trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, trifluorometanosulfonato de 1,3-diethylimidazolio, y trifluorometanosulfonato de 1,3-dimetilimidazolio.

20

4. Procedimiento según la reivindicación 3, donde el líquido iónico es el trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio.

25

5. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el agente acilante de Friedel-Crafts se selecciona entre el grupo formado por un haluro de ácido carboxílico, un anhídrido de ácido carboxílico, un éster de ácido carboxílico y un ácido carboxílico.

30

6. Procedimiento según la reivindicación 5, donde el agente acilante de Friedel-Crafts es un anhídrido de ácido carboxílico.

35

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5-6, donde el agente acilante se selecciona entre el grupo formado por anhídrido del ácido acético, anhídrido del ácido propiónico, anhídrido del ácido butanoico, anhídrido del ácido isobutanoico, anhídrido del ácido pentanoico, anhídrido del ácido benzoico, anhídrido del ácido chloroacético, cloruro de acetilo, cloruro de propanoilo, cloruro de butanoilo, cloruro de benzilo y cloruro de

BEST AVAILABLE COPY

cloroacetilo.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el sustrato aromático de Friedel-Crafts se selecciona entre el grupo formado por compuestos aromáticos de tipo bencenoide, compuestos aromáticos de tipo bencenoide fusionados y compuestos heteroaromáticos que resultan de la sustitución de grupos CH por átomos de N en los anteriores; todos estos sustratos estando opcionalmente sustituidos por sustituyentes que son estables bajo las condiciones de la reacción de Friedel-Crafts, o que han sido adecuadamente protegidos para ser estables.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, donde el sustrato aromático de Friedel-Crafts se selecciona entre el grupo formado por benceno, tolueno y anisol.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, donde el sustrato aromático de Friedel-Crafts es anisol.

11. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el agente acilante de Friedel-Crafts está unido al sustrato aromático de Friedel-Crafts, estando el grupo carbonilo del agente acilante de Friedel-Crafts separado del sustrato aromático de Friedel-Crafts mediante una cadena alifática de 2 a 4 átomos de carbono, con lo que se realiza una ciclación intramolecular, que da un anillo de 5-7 miembros.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, donde la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre temperatura ambiente y 150 °C.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, donde la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 70 y 100 °C.

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/ ES 2005/000024
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁷ C07C 49/76, 45/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁷ C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, CHEMICAL ABSTRACTS, REGISTRY, XPESP

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	S. GMOUH et al., "Activation of bismuth(III) derivatives in ionic liquids: Novel and recyclable catalytic systems for Friedel-Crafts acylation of aromatic compounds", Org. Lett., 2003, vol. 5, n° 13, pages 2219-2222, table 2, page 2220	1-13
P, Y	V. D. SARCA et al., "Triflic acid-promoted transacylation and deacylation reactions in ionic liquid solvents"; Green Chemistry, 2004 [accesible en linea el 31-03-2004], vol. 6, n° 5, page 245-248, table 1, pages 246 and 248	1-13
A	J. ROSS et al., "Friedel-Crafts acylation reactions using metal triflates in ionic liquids", Green Chemistry, 2002, vol. 4, n° 2, pages 129-133. table 2	1-13
A	WO 02072519 A (THE QUEENS UNIV. OF BELFAST) 19.09.2002, example 2-5	1-13
A	WO 03288882 A (THE QUEENS UNIV. OF BELFAST) 10.04.2003, claims	1-13

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

(20.04.2005)

Date of mailing of the international search report

29.04.2005

Name and mailing address of the ISA/

S.P.T.O.

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2005/000024

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	T. WELTON, "Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis", Chem. Rev., 1999, vol. 99, n° 8, pages 2071-2083, pages 2079	1-13
A	R. SHELDON, "Catalytic reactions in ionic liquids", Chem. Commun., 2001, vol. 23, pages 2399-2407, pages 2404-2405	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/ES 2005/000024

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02072519 A2	19.09.2002	WO 02072260 A2 CA 2440942 A1 CA 2440937 A1 EP 1370508 A2 BR 0208094 A EP 1414568 A2 CN 1507371 A US 2004138433 A1 US 2004171895 A1 JP 2004528306 T JP 2004531492 T	19.09.2002 19.09.2002 19.09.2002 17.12.2003 02.03.2004 06.05.2004 23.06.2004 15.07.2004 02.09.2004 16.09.2004 14.10.2004
WO 03028882 A1	10.04.2003	CA 2461929 A1 EP 1432511 A1 JP 2005503919 T US 2005049438 A1	10.04.2003 30.06.2004 10.02.2005 03.03.2005

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES 2005/000024

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷ C07C 49/76, 45/46

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

CIP⁷ C07C

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, CHEMICAL ABSTRACTS, REGISTRY, XPESP

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
Y	S. GMOUH et al., "Activation of bismuth(III) derivatives in ionic liquids: Novel and recyclable catalytic systems for Friedel-Crafts acylation of aromatic compounds", Org. Lett., 2003, vol. 5, nº 13, páginas 2219-2222, Tabla 2, página 2220	1-13
P,Y	V. D. SARCA et al., "Triflic acid-promoted transacylation and deacylation reactions in ionic liquid solvents"; Green Chemistry, 2004 [accesible en línea el 31-03-2004], vol. 6, nº 5, páginas 245-248, Tabla 1, páginas 246 y 248	1-13
A	J. ROSS et al., "Friedel-Crafts acylation reactions using metal triflates in ionic liquids", Green Chemistry, 2002, vol. 4, nº 2, páginas 129-133, Tabla 2	1-13
A	WO 02072519 A (THE QUEENS UNIV. OF BELFAST) 19.09.2002, ejemplos 2-5	1-13
A	WO 03288882 A (THE QUEENS UNIV. OF BELFAST) 10.04.2003, reivindicaciones	1-13

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o paciente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T"

documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X"

documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y"

documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&"

documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional
20.Abril.2005 (20.04.2005)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
29 ABR 2005 29.04.2005

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
O.E.P.M.

Funcionario autorizado

E. Dávila Muro

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.
Nº de fax 34 91 3495304

Nº de teléfono + 34 91 349

Formulario PCT/ISA/210 (segunda hoja) (Enero 2004)

BEST AVAILABLE COPY

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES 2005/000024

C (Continuación)		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	T. WELTON, "Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis", Chem. Rev., 1999, vol. 99, nº 8, páginas 2071-2083, página 2079	1-13
A	R. SHELDON, "Catalytic reactions in ionic liquids", Chem. Commun., 2001, vol. 23, páginas 2399-2407, páginas 2404-2405	1-13

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/ ES 2005/000024

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
WO 02072519 A2	19.09.2002	WO 02072260 A2 CA 2440942 A1 CA 2440937 A1 EP 1370508 A2 BR 0208094 A EP 1414568 A2 CN 1507371 A US 2004138433 A1 US 2004171895 A1 JP 2004528306 T JP 2004531492 T	19.09.2002 19.09.2002 19.09.2002 17.12.2003 02.03.2004 06.05.2004 23.06.2004 15.07.2004 02.09.2004 16.09.2004 14.10.2004
WO 03028882 A1	10.04.2003	CA 2461929 A1 EP 1432511 A1 JP 2005503919 T US 2005049438 A1	10.04.2003 30.06.2004 10.02.2005 03.03.2005